بررسی خوردگی حفره‌ای فولاد سادهٔ کربنی در محلول حفره بتن و نقش بازدارندگی نیتریت با بررسی پتانسیل و شدت جریان پیل با الکترودهای یکسان*

محمد هادی موید[۱]   مریم عباسپور[۲]

چکیده

خوردگی حفره‌ای فولاد در بتن یکی از دغدغه‌های اساسی مهندسان عمران در بهره‌برداری بهینه از سازه‌های مسلح شده بتنی در محیط‌های آبی می‌باشد. معرفی روشی سهل و مطمئن برای پیش‌بینی امکان وقوع خوردگی حفره‌ای مورد توجه محققان خوردگی بوده است. هدف از تحقیق حاضر مقایسه مقادیر پتانسیل حفره‌دار شدن اندازه گیری شده از روشهای پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و آمپرمتر با مقاومت صفر(Zero resistance ammeter) است. همچنین در این مقاله نقش بازدارنده نیتریت در حفره‌دار شدن فولاد ساده کربنی توسط دو روش یاد شده بررسی گردیده است. بررسی انجام شده بر روی رفتار پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر فولاد ساده کربنی در محلول حفره بتن (محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم) بیانگر رفتار رویینگی تا وقوع فرایند فرا رویینگی ناشی از اکسیداسیون آب است. همچنین دیده شد که اضافه شدن ۰/۵ مولار نمک کلرید سدیم به همین محلول باعث وقوع خوردگی حفره‌ای در پتانسیل ۳۲۷ میلی‌ولت می‌گردد. اضافه نمودن یون بازدارنده نیتریت به میزان ۰/۵ مولار به محلول حفره بتن حاوی ۰/۵ مولار یون کلراید، باعث انتقال پتانسیل خوردگی فولاد به سمت مقادیر آندی تر به میزان ۵۶۲ میلی‌ولت شده است. روش آمپرمتر با مقاومت صفر برای اندازه گیری پتانسیل و شدت جریان اتصال دو الکترود یکسان از فولاد مورد آزمایش در محلول‌های یاد شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده از تغییرات شدت جریان اتصال نشان دهنده وجود رویینگی فولاد در محلول‌های حفره بتن و محلول حفره بتن حاوی یون‌های کلراید و نیتریت است حال آنکه خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول اشباع حفره بتن حاوی یون کلراید پس از ۳۰۰ ثانیه به وقوع می‌پیوندد. وقوع خوردگی حفره‌ای را می‌توان با استفاده از نتایج حاصله به افزایش پتانسیل خوردگی از پتانسیل خوردگی به دست آمده از روش آمپرمتر با مقاومت صفر پیش بینی کرد که نتایج آن با پتانسیل خوردگی حفره‌ای به دست آمده از روش پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر قابل مقایسه است.

واژه‌های کلیدی محلول حفره بتن، خوردگی حفره‌ای، بازدارنده نیتریت، آمپرمتر با مقاومت صفر (ZRA).

An Investigation on Mild Steel Pitting Corrosion in Concrete Pore Solution and Inhibitive Effect of Nitrite by Measuring Couple Current Density and Potential of Identical Electrodes

M.H. Moayed   M. Abbaspour

Abstract

Pitting corrosion of embedded mild steel in concrete is one of the main concerns of civil engineers. Introducing a reliable measuring method for prediction its corrosion has been intensely considered by corrosion researchers. The aim of the present study is to demonstrate the pitting potential measurement correlation between potentiodynamic polarization and zero resistance ammeter on two identical electrode techniques. Potentiodynamic polarization of mild steel in concrete pore solution (saturated Ca(OH)2) shows passivition prior to transpassivity due to water oxidation. Addition of 0.5 M NaCl to the above solution caused pitting corrosion at 327 mV. Meanwhile the presence of nitrite ions as an inhibitor by addition of 0.5M NaNO2 to the concrete pore solution containing 0.5M NaCl caused an increase of 562 mV in pitting potential. Zero resistance ammeter (ZRA) technique was employed to measure the galvanic current density and potential of two coupled identical electrodes of investigated mild steel in the mentioned environments. The results of ZRA investigation revealed passivity behavior in concrete pore solution and concrete pore solution containing chloride and nitrite ions but pitting corrosion in concrete pore solution containing chloride ions after 300 second of immersion. Pitting corrosion occurrence was attributed to the establishment of pitting criteria by exceeding pitting corrosion from pitting potential. The value of pitting potential obtained by ZRA technique was very close to the one measured by potentiodynamic polarization technique.

Key Words Concrete Pore Solution, Pitting Corrosion, Nitrite Inhibitor, Zero Resistance Ammeter.

---

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/٤/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۸/۱۰/۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱)عهده دار مکاتبات: دانشیار گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) دانش آموخته کارشناسی، گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

بتن را می‌توان یک ماده مرکب متشکل از شن (ماسه) در زمینه‌ای سخت از سیمان پرتلند دانست. محصول هیدارته شده سیمان پرتلند از هیدرات سیلیکات کلسیم و هیدرواکسید کلسیم تشکیل شده است. اگرچه هیدرات سیلیکات کلسیم حدود ۵۰ تا ٦۰ درصد حجمی سیمان هیدارته را بخود اختصاص می‌دهد و نقش بسیار مهمی در خواص سیمان بعهده دارد اما بواسطه عدم حلالیت در محیطهای آبی، ترکیب شیمیایی محلول حفره بتن که در اثر جذب آب به وجود می‌اید محلول اشباع از هیدرواکسید کلسیم است. محلول اشباع از هیدرواکسید کلسیم (محلول حفره بتن) در دمای محیط دارای pH برابر با ۱۲/٤ است و فولاد در تماس با آن در حالت رویینگی قرا ر دارد. اگر چه فرایند کربوناسیون بتن که منجر به کاهش pH محلول حفره به کمتر از ۹ شود قادر به از بین بردن رویینگی فولاد و افزایش سرعت خوردگی آن است اما خوردگی حفره‌ای مخرب ترین نوع تخریب رویینگی فولادها در بتن گزارش شده است [1].

مکانیزم پیشنهادی برای شروع خوردگی حفره‌ای فولاد در بتن بر اساس مقدار آستانه غلظت یون کلراید (Chloride ion threshold concentration) در تماس با سطح فولاد بنا نهاده شده است [2-4]. اولین بار Hausmann [5] ارتباط بین پتانسیل حفره‌دار شدن و غلظت یون کلراید به منظور تشریح درجه پایداری لایه رویین در محلول قلیایی $Ca(OH)_2$ sat. + NaOH را با مطالعه پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در غلظت‌های مختلف یون کلراید مطرح نمود. او مقادیر ۰/۵ تا ۰/٦ را برای نسبت غلظت یون کلراید به یون هیدرواکسیل (Cl^-/OH^-) و پتانسیل حفره‌دار شدن بین ۵۰– تا ٤۵۰– میلی ولت را گزارش نمود. بررسی Ishikawa و همکارانش [6] بر روی خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم نشان داد هنگامی که غلظت یون کلراید در محلول به بیش از ۰/۰۸ نرمال برسد فولاد دچار خوردگی حفره‌ای می‌شود. آنها پتانسیل حفره‌دار شدن ٤۰۰– تا ۵۰۰– میلی ولت را گزارش نمودند. پس از مدتی Gouda [7] با انجام آزمایش‌های مکرر در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و در مقادیر مختلف غلظت یون کلراید پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد را در محدوده ۱۰۰– تا ٦۰۰– میلی ولت اعلام نمود. مطالعات بسیار متعدد انجام شده بر روی پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حفره بتن حاوی غلظت‌های مختلف بیانگر مقادیر مختلفی برای پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در این محیط است. محققان یکی از مهمترین دلایل این تفاوت را به روش به کار گرفته شده در این بررسی مرتبط می‌دانند. نتایج تحقیقات بیانگر این است که مقادیر گزارش شده برای پتانسیل حفره‌دار شدن اندازه گیری شده به روش پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت(Potentiostaticp polarization) و پلاریزاسیون با شدت جریان ثابت(Galvanostatic polarization) کمتر از مقادیر گزارش شده به روش پلاریزسیون با پتانسیل متغیر است[8-10].

از اواسط دهه ۱۹۷۰ میلادی یون نیتریت به عنوان بازدارنده پسیو کننده به صورت ماده افزودنی به بتن مورد استفاده قرار گرفت. قدرت بازدارندگی آن به صورت افزایش مقدار آستانه غلظت یون کلراید(Threshold chloride ion concentration) در خوردگی حفره‌ای بروز کرد [11-13]. در بیشتر این تحقیقات تأثیر بازدارندگی نیتریت به صورت نسبت یون نیترتیت به یون کلراید (NO_2^-/Cl^-) در محیط برای توقف خوردگی حفره‌ای مورد اشاره بوده است و این نسبت بین اعداد ۰/۵تا ۱ گزارش شده است [12-13].

به منظور ارائه روشی عاری از خطای ناشی از افت پتانسیل بین الکترود مرجع و الکترود کاری بواسطه مقاومت بتن در اندازه‌گیری‌های مرسوم پلاریزاسیون، تحقیق پیش‌رو در صدد معرفی اطمینان از روش دو الکترود به جای سه الکترود می‌باشد. در این تحقیق برقراری ارتباط بین دو روش پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و آمپرمتر با مقاومت صفر در پیش بینی وقوع خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول حفره بتن ارائه می‌شود. روش آمپرمتر با مقاومت صفر معمولاً در

مطالعه خوردگی گالوانیک به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد [14]؛ اگر چه این روش در بررسی خوردگی موضعی نیز مورد استقبال محققان در سال‌های اخیر بوده است [15-16].

مواد و روش تحقیق

الف) آماده سازی نمونه‌ها: برای انجام آزمون نمونه‌هایی از جنس فولاد تجاری ساده کربنی (St37) به دو صورت تهیه شدند. برای آزمون اندازه گیری پتانسیل حفره‌دار شدن و به منظور جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری، نمونه‌ها به صورت الکترود میله ای به قطر ٦ میلی‌متر و ارتفاع ۷۰ میلی‌متر تهیه شدند. نمونه‌ها از فولاد مورد آزمایش بریده و پس از تراشکاری شکل نهایی آنها تهیه شد. سپس از آنجا که نمونه‌ها از یک انتها به داخل محلول فرو برده می‌شوند، به طرف دیگر آنها، به منظور اتصال الکتریکی، سیم مسی متصل گردید. سطح وارد شده در هر آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در حدود ۵ سانتیمتر مربع بوده است. برای آزمون‌های آمپرمتر با مقاومت صفر به منظور اندازه گیری شدت جریان و پتانسیل اتصال دو الکترود یکسان (Two identical electrode) (از نظر ابعاد، و آماده سازی) از ورق فولادی به ابعاد ۱ سانتیمتر مربع مانت شده در رزین، به مدت یکساعت با پتانسیو استات تغییر یافته به آمپرمتر با مقاومت صفر اندازه گیری شد. به منظور جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری در فصل مشترک فولاد و رزین، نمونه‌های فولادی قبل از مانت به مدت نیم ساعت در محلول ٤۰٪ اسید نیتریک و در دمای ٤٥ درجه سانتیگراد پیش پسیو(Prepassivation) شدند. تمامی پتانسیل گزارش شده در این تحقیق نسبت به پتانسیل الکترود مرجع اشباع کالومل (SCE) است. به منظور اطمینان از وقوع خوردگی حفره‌ای در پایان هر آزمون سطح نمونه با میکروسکوپ نوری و برخی از آنها توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند.

ب) آماده سازی محلول: با توجه به حلالیت بسیار کم نمک هیدرواکسید کلسیم در دمای محیط، محلول فوق اشباع با اضافه کردن آن به آب مقطر و بهم زدن آن و جدا نمودن محلول بالای رسوب تشکیل شده در ته ظرف با پ‌هاش ۱۲/۷ مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر غلظت یون‌های مهاجم کلراید محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار از نمک سدیم کلراید تهیه شدند. از طرفی به منظور تأثیر بازدارندگی یون نیتریت، به محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار نمک سدیم کلراید نمک نیتریت سدیم به میزان ۰/۵ مولار اضافه شده است. برای هر دو الی سه آزمون با توجه به نوع آزمایش ۵۰۰ میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده مورد استفاده قرار گرفته است.

ج) آزمون‌های الکتروشیمی: در این تحقیق آزمون خوردگی بر اساس سه الکترود و دوالکترود یکسان و الکترود مرجع بنا نهاده شده و اندازه گیری‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات (ACM Instrument) انجام شده است. الکترود کاری پس از سمباده کاری به صورت تر تا سمباده شماره ۱۲۰۰، قبل از فرو بردن در محلول ابتدا با استن چربی زدایی و سپس با آب مقطر شستشو شده‌اند. در آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر ابتدا پس از چند دقیقه قرار دادن الکترود کاری در محلول برای پایدار شدن پتانسیل خوردگی، الکترود از ۵۰ میلی‌ولت منطقه کاتدی با نرخ ۱ میلی‌ولت بر ثانیه به سمت منطقه آندی پلاریزه شده تا بدین صورت پتانسیل خوردگی دینامیک (پتانسیل متناظر با شدت جریان خالص صفر) در نمودار پدیدار گردد. پتانسیل متناظر با شدت جریان ۱۰۰ میکروآمپر بر سانتیمترمربع، پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده است [17-18]. بدین صورت می‌توان با مقایسه پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون کلراید و پتانسیل حفره‌دار شدن آن در محلول حاوی یون کلراید و یون نیتریت تأثیر بازدارندگی نیتریت را

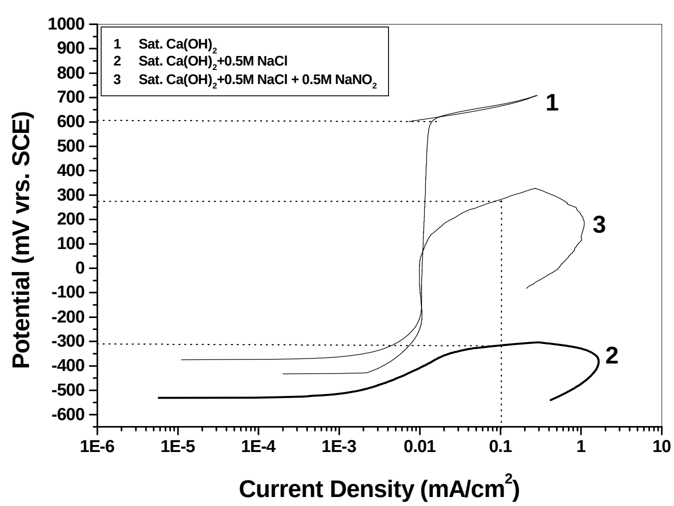
مشاهده کرد. برای بررسی مورفولوژی حفره‌های پایدار در پایان آزمون پلاریزاسیون و پس از اطمینان از وقوع خوردگی حفره‌ای در محلول حاوی یون کلراید، مورفولوژی حفره‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 1450 VP) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفکیک خوردگی حفره‌ای از رفتار رویینگی فولاد در محیط‌های مختلف، آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت آندی ۲۵۰ میلی‌ولت بر روی فولاد در محلول‌های مورد استفاده با ثبت تغییرات شدت جریان آندی تولید شده انجام شد. آزمون اندازه گیری پتانسیل و شدت جریان اتصال دو الکترود یکسان از فولاد با برقراری اتصال پتانسیو استات به صورت آمپرمتر با مقاومت صفر و اندازه‌گیری شدت جریان و پتانسیل اتصال بین آنها توسط الکترود مرجع انجام شد.

بررسی و تحلیل نتایج

آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر یک روش رایج برای اندازه گیری خوردگی حفره‌ای فلزات و آلیاژها می‌باشد. با انجام این آزمون محقق قادر به اندازه گیری پتانسیل حفره‌دار شدن(Pitting potential) و پتانسیل حفاظت از خوردگی حفره‌ای(Protection potential) می‌باشد. فولادهای ساده کربنی در محیطهای نزدیک خنثی و بازی از جمله محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم (پ هاش ۱۲/٦) رویین می‌باشند، به عبارتی پتانسیل خوردگی آن در منطقه رویینگی قرار می‌گیرد. پلاریزاسیون آندی فولاد در این محیط از منطقه رویینگی شروع می‌شود. از آنجا که محلول تهی از یون‌های مهاجم است، پس از طی منطقه رویینگی وارد منطقه فرارویینگی ناشی از وقوع اکسیداسیون (تجزیه) آب می‌شود. شبیه به چنین نمودار پلاریزاسیونی در شکل (۱) از فولاد مورد آزمایش در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم مشاهده می‌شود. لذا واکنش آندی در منطقه رویینگی را به واکنش ۱ و واکنش منطقه فرا رویینگی را به واکنش الکتروشیمیایی ۲ می‌توان نسبت داد[19] .

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (۱)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (۲)$$



شکل ۱ نمودار E-logi فولاد ساده کربنی در محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم(خط ۱)، اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم(خط ۲) و اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتریت سدیم (خط ۳) در دمای محیط با نرخ تغییر پتانسیل یک میلی‌ولت بر ثانیه. در این شکل پتانسیل حفره‌دار شدن متناسب با شدت جریان ۱۰۰ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع به صورت نقطه چین مشخص شده است.

برگشت جهت پتانسیل پلاریزاسیون (Backscanning polarization) پس از وقوع فرایند فرارویینگی (Transpassivity)، منجر به برگشت شدت جریان بر روی جریان تولیدی می‌شود که نشان دهنده وقوع فرایند آندی، نه به صورت موضعی ناشی از خوردگی حفره‌ای بلکه به صورت یکنواخت بر روی تمامی سطح است که از مشخصه‌های فرایند فرارویینگی می‌باشد. اضافه شدن یون کلراید به محلول امکان وقوع خوردگی حفره‌ای را فراهم می‌کند. تحقیقات وسیعی در خصوص مکانیزم وقوع خوردگی حفره‌ای انجام شده است[20] که توضیح این مکانیزم‌ها خارج از محدودهٔ تحقیق حاضر می‌باشد. وقوع خوردگی حفره‌ای با تشکیل حفره‌های پایدار در پتانسیل حفره‌دار شدن در حدود ۳۰۰- میلی‌ولت به وقوع می‌پیوندد. بر خلاف واکنش آندی ناشی از اکسیداسیون آب در منطقه فرارویینگی، برگشت پتانسیل از حدود شدت جریان ۳۰۰ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع منجر به تشکیل لوپ ناشی از وقوع خوردگی حفره‌ای را نشان می‌دهد. در همین شکل تأثیر اضافه شدن یون نیتریت بر نمودار پلاریزاسیون فولاد نشان داده شده است. با اضافه شدن یون نیتریت پتانسیل حفره‌دار شدن در حدود ۵۰۰ میلی ولت به سمت مقادیر نجیب‌تر (مثبت تر) منتقل شده است. به عبارتی برای وقوع خوردگی حفره‌ای به پتانسیل اضافی در حدود ۵٦۲ میلی ولت در مقایسه با محلول حاوی یون کلراید نیاز می‌باشد. از طرفی اضافه شدن یون مهاجم کلراید به محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم باعث کاهش ۱۵۰ میلی‌ولت در پتانسیل خوردگی شده که این پتانسیل در محلول حاوی یون نیتریت به سمت مثبت تر منتقل شده است. نیتریت از جمله بازدارنده‌های آندی پسیو کننده است. مکانیزم‌های متعددی برای توجیه بازدارندگی خوردگی حفره‌ای با یون نیتریت ارائه شده است [21-22]. برخی نقش نیتریت را در مصرف پرتون ناشی از واکنش هیدرولیز کاتیون در داخل حفره (واکنش ۳) و تولید یون آمونیوم (واکنش ٤) و تغییر پ هاش محلول حفره به سمت مقادیر بیشتر (کم شدن اسیدیته محلول حفره) و سهولت در رویین شدن حفره می‌دانند [21].

$$Fe^{+2} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{+} + H^{+} \qquad (۳)$$

$$NO_2^{-} + 8H^{+} + 6e^{-} \rightarrow NH_4^{+} + 2H_2O \qquad (٤)$$

مکانیزم پیشنهادی دیگر که به طور گسترده ای مورد قبول محققان است بر اساس نفوذ یون نیتریت به داخل حفره و سهولت در تشکیل اکسید آهن و دو باره رویین شدن(Repassivation) حفره بر اساس واکنش ۵ بنا نهاده شده است [22].

$$2Fe^{+2} + 2OH^{-} + 2NO_2^{-} \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 + 2NO + H_2O \qquad (۵)$$

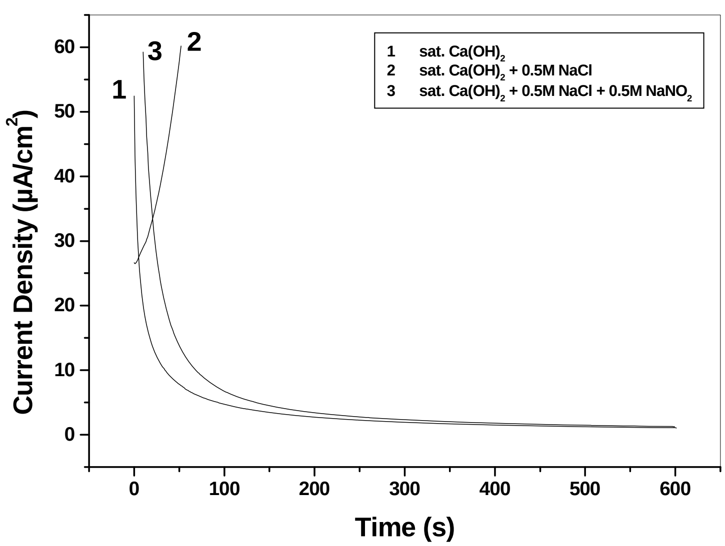
دو مکانیزم بالا نقش نیتریت در اختلال تبدیل حفره‌های ناپایدار به حفره‌های پایدار را نشان می‌دهد. برخی از محققان نقش نیتریت را در مرحله آغازین خوردگی حفره‌ای مؤثر می‌دانند. این عده بر این باورند که وقوع خوردگی حفره‌ای بر اساس جذب سطحی یون کلراید و تخریب پیوند بین اتم‌های سطح و یون‌های هیدرواکسیل اتفاق می‌افتد. وجود یون بازدارنده نیتریت و جذب همزمان آن با یون کلراید بر روی سطح موجبات اختلال در نقش مخرب یون کلراید را فراهم می‌آورد[22].

آزمون‌های متعدد در اندازه گیری پتانسیل حفره‌دار شدن در حضور و عدم حضور یون نیتریت در محلول هیدرواکسید کلسیم حاوی یون کلراید که نتیجه آن در جدول (۱) آورده شده است، تأثیر مؤثر نیتریت در جلوگیری از خوردگی حفره‌ای با انتقال پتانسیل حفره‌دار شدن به مقادیر مثبت تر را بیان می‌کند. به منظور بررسی بیشتر وقوع خوردگی حفره‌ای در محلول حاوی یون کلراید و بازدارندگی یون نیتریت، از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت استفاده شد. در این آزمون پتانسیل ثابت آندی ۲۵۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل

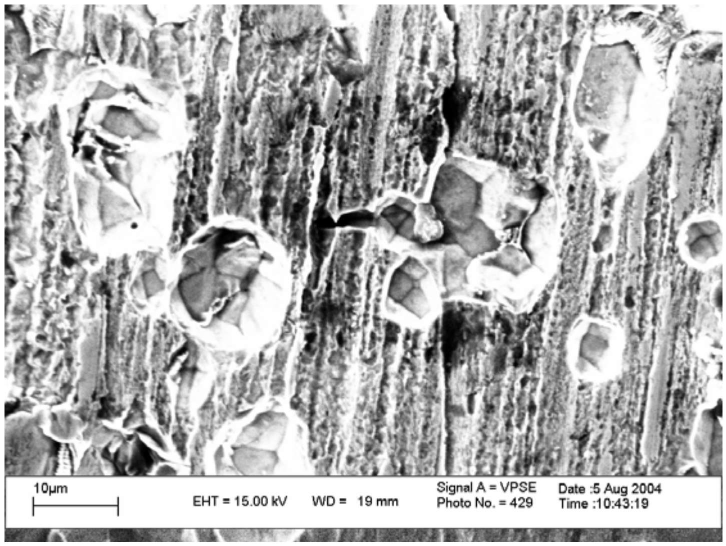
خوردگی انتخاب شد. این پتانسیل در منطقه رویینگی محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم و محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتریت و از طرفی بیشتر از پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون کلراید است.. شکل (۲) تغییرات شدت جریان آندی ناشی از اعمال پتانسیل آندی را با زمان نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود؛ تغییرات شدت جریان فولاد در محلول حاوی یون کلراید بشدت افزاینده و به گونه‌ای است که در مدت کمتر از هفتاد ثانیه شدت جریان آندی به خاطر تشکیل و رشد حفره‌های پایدار به ٦۰ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسیده است. با توجه به اینکه سطح الکترود کاری در این آزمون در حدود ۵ سانتیمتر مربع بوده است، جریان ناشی از تشکیل حفره یا حفره‌های پایدار در حدود ۳۰۰ میکرو آمپر می‌باشد. بررسی میکروسکوپی الکترونی سطح پس از آزمون نشان دهنده وجود حفره‌های پایدار می‌باشد. این حفره‌ها عموماً دارای قطر دهانه 10μm هستند، (شکل ۳).

جدول ۱ مقادیر به دست آمده از میانگین به همراه انحراف معیار آن برای پتانسیل پایان رویینگی(Passivity breakdown potential) از آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر

محیط	Breakdown Potential (mV)	
	Ave.	S.D.
Sat $Ca(OH)_2$	٦۲۳	۲۸
Sat $Ca(OH)_2$ +0.5M NaCl	-۳۲۷	۲۳
Sat $Ca(OH)_2$ +0.5M NaCl + 0.5M $NaNO_2$	۲۳۵	۱۹



شکل ۲ تغییرات شدت جریان آندی بر حسب زمان از فولاد ساده کربنی در محلول‌های اشباع هیدرواکسید کلسیم(خط ۱)، اشباع هیدرواکسید کلسیم بهمراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم (خط ۲) و اشباع هیدرواکسید کلسیم به همراه ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتریت سدیم (خط ۳) در پتانسیل آندی E_{corr}+250 mV.



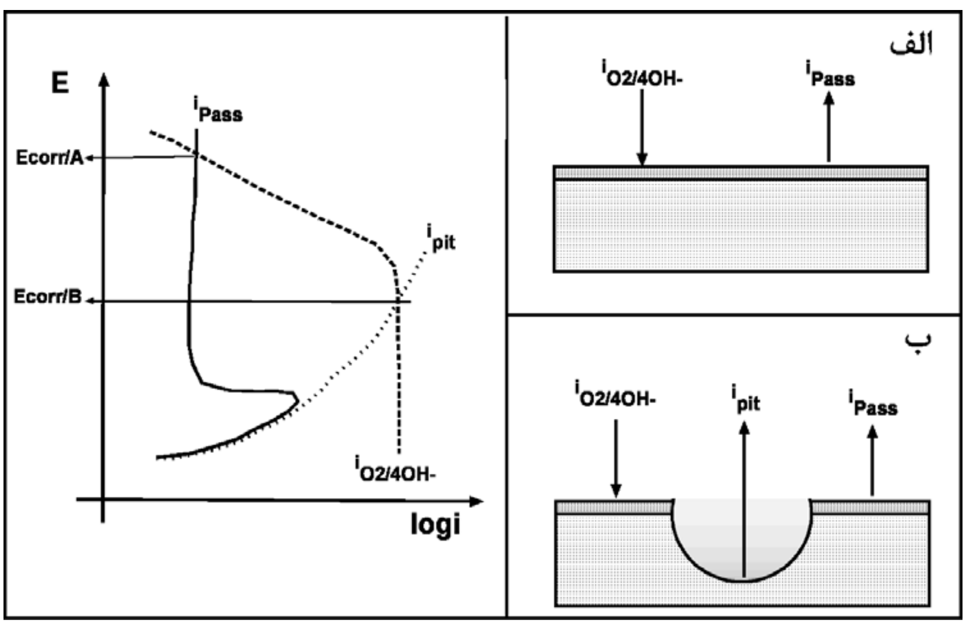
شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی از حفره‌ای به وجود آمده بر روی فولاد پلاریزه شده در پتانسیل E_{corr}+250 mV.

رفتار پلاریزاسیون آندی فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتریت شبیه به یکدیگر است؛ به گونه‌ای که شدت جریان آندی با زمان بشدت کاهش و رابطه i=kt-x که نشان دهنده برقراری رویینگی می‌باشد را نشان می‌دهد. نرخ کاهش شدت جریان در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم بیشتر از محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتریت است. کاهش سریعتر شدت جریان آندی در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم را می‌توان به عدم وجود یون مهاجم کلراید که با جذب سطحی خود در هنگام پلاریزاسیون آندی مانع برقراری سریعتر رویینگی می‌شود، مرتبط دانست [23]. در زمان‌های کمتر از ۳۰۰ ثانیه شدت جریان آندی به وجود آمده در اثر پلاریزاسیون در محلول حاوی یون‌های کلراید و نیتریت بیشتر از محلول بدون این یون‌ها است. بیشتر بودن شدت جریان دقیقاً منعکس کننده نقش یون‌های کلراید و نبتریت که هر دو در هنگام پلاریزاسیون آندی جذب سطحی می‌شوند، است. نقش یون کلراید در ممانعت از برقرای رویینگی و نقش یون نیتریت کمک به برقراری رویینگی می‌باشد. برآیند این دو نقش متضاد نشان دهنده آن است که اولاً نقش تأثیر بخش تر نیتریت در برقراری رویینگی در مقایسه با یون کلراید در تخریب رویینگی است و ثانیاً تأثیر حضور این یون‌ها در ۳۰۰ ثانیه ابتدایی آزمون (که هنوز لایه رویین به ضخامت مناسب نرسیده است) در افزایش شدت جریان آندی در مقایسه با محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم است.

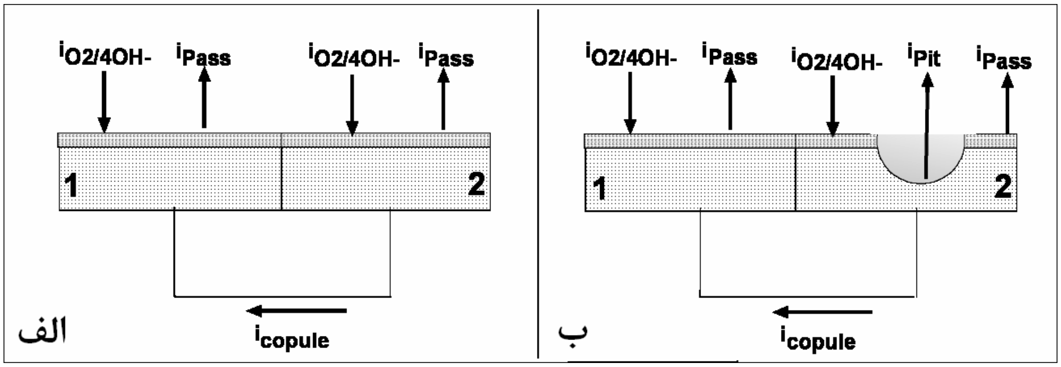
روش الکتروشیمیایی ZRA از جمله روش‌هایی است که در مطالعه خوردگی موضعی و خوردگی گالوانیک مورد استفاده وسیع محققان قرار گرفته است [14-16]. در این روش با تغییر جزیی مدار الکترونیکی دستگاه پتانسیو استات می‌توان جریان با مقاومت صفر را بین دو الکترود متصل به پتانسیو استات اندازه گیری نمود. اگر دو الکترود از نظر الکتروشیمیایی غیر یکسان باشند، یا به عبارتی دارای پتانسیل خوردگی متفاوت باشند، نتیجه جریان اندازه گیری را می‌توان به جریان گالوانیک بین دو الکترود که یکی از آنها آند و دیگری کاتد می‌باشد، نسبت داد. با توجه به همین نظریه که به وجود آمدن پیل گالوانیک بین آند و کاتد تولید جریان از آند به کاتد را خواهد نمود، این تکنیک مورد استفاده

خوردگی موضعی نیز قرار گرفته شده است [15]. در بررسی خوردگی موضعی از دو الکترود یکسان استفاده می‌شود. این دو الکترود ظاهراً هیچگونه تفاوت پتانسیل خوردگی ندارند. از آنجاکه هر گونه تفاوت بین دو الکترود ناشی از ابعاد، مورفولوژی و حتی آماده سازی سطح آن‌ها منجر به بروز تفاوت در پتانسیل خوردگی آن‌ها خواهد شد، لذا سعی می‌گردد دو الکترود یکسان و کاملاً شبیه به یکدیگر باشند. دو الکترود یکسان هنگامی که در حالت رویینگی باشند، از آنجاکه از نظر پتانسیل خوردگی در شرایط یکسان و یا بسیار نزدیک به همدیگر واقع می‌شوند، طبیعی است که شدت جریان اندازه‌گیری شده از پیل چنین الکترودهایی صفر و یا در محدوده صفر باشد. اما به محض شروع خوردگی حفره‌ای در یکی از آنها، شدت جریان قابل اندازه گیری متناسب با میزان خوردگی حفره‌ای بین دو الکترود برقرار می‌گردد. ماهیت این شدت جریان از نوع شدت جریان گالوانیک همانند دو الکترود غیر هم جنس است با این تفاوت که در خوردگی گالوانیک دلیل اختلاف پتانسیل خوردگی بین دو فلز یا آلیاژ وجود تفاوت ترکیب شیمیایی و یا تفاوت مورفولوژی آنها است، حال آنکه در خوردگی حفره‌ای اختلاف پتانسیل خوردگی به وجود آمده بین دو الکترود بواسطه فعال شدن یکی از الکترودها در اثر وقوع خوردگی حفره‌ای است. برای درک واضحتر از به وجود آمدن اختلاف پتانسیل خوردگی بین دو الکترود در اثر وقوع خوردگی حفره‌ای در یکی از آنها لازم است از نمودارهای ایوانز کمک گرفته شود. در شکل (٤) شمایی از شرایط رویینگی و وقوع خوردگی حفره‌ای نشان داده شده است. هنگامی که فولاد در شرایط رویینگی قرار دارد، شدت جریان آندی آن ناشی از واکنشهای الکتروشیمیایی ۱ می‌باشد و از طرفی بار الکتریکی تولید شده در اثر واکنش الکتروشیمیایی احیاء اکسیژن محلول (واکنش ٦) مصرف می‌گردد.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (٦)$$



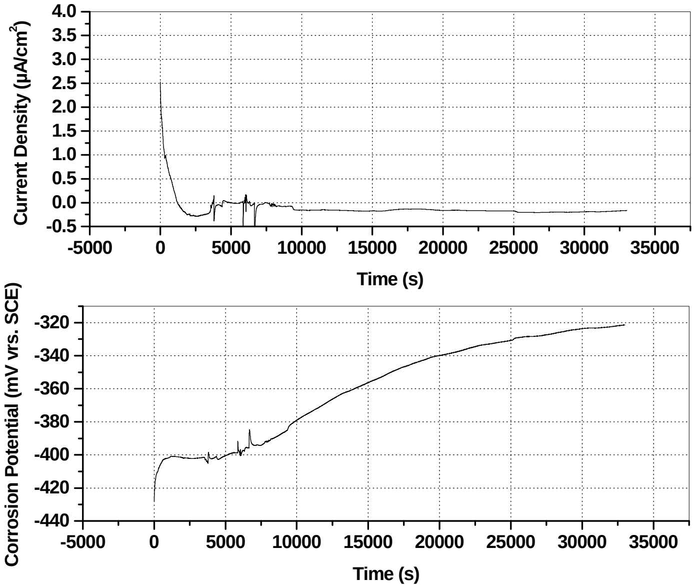
شکل ٤ تصویر شماتیک از جریان‌های آندی و جریان کاتدی (سمت چپ) در شرایط رویینگی (الف) و وقوع خوردگی حفره‌ای (ب)



شکل۵ تصویر شماتیک از شدت جریان‌های سطح الکترودهای یکسان هنگامی که هر دو الکترود در حالت رویینگی (الف) و هنگامی که در یکی از آنها خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاده است (ب).

بر اساس تئوری پتانسیل مخلوط واگنر فلز در شرایط پتانسیل خوردگی حالت A یعنی Ecorr/A قرار می‌گیرد. در اثر وقوع خوردگی حفره‌ای در فلز، شدت جریان‌های آندی جمع جبری شدت جریان ناشی از خوردگی حفره‌ای (i_{Pit}) (که در شکل شماتیک (٤) به صورت نقطه چین نشان داده شده است) و شدت جریان رویینگی بقیه سطح که شرایط رویینگی خود را حفظ کرده‌اند، می‌باشد. از آنجا که شدت جریان حفره‌ای بسیار بیشتر از شدت جریان رویینگی است، لذا می‌توان شدت جریان رویینگی را نادیده گرفت. از طرفی اگر شدت جریان کاتدی فقط احیاء اکسیژن محلول باشد، بر اساس تئوری مخلوط واگنر به محض وقوع خوردگی حفره‌ای، پتانسیل خوردگی فلز در موقعیت فعالتر یعنی Ecorr/B قرار می‌گیرد.

شکل (۵) به صورت شماتیک تشکیل پیل‌های ناشی از الکترودهای یکسان را در حالتی که در شرایط رویینگی قرار دارد (الف–۵) و در شرایطی‌که در یکی از آنها، مثلاً الکترود شماره ۲، خوردگی حفره‌ای اتفاق می‌افتد (شکل ب– ۵) را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل (ب – ۵) مشاهده می‌شود، از آنجا که هر دو الکترود در شرایط رویینگی قرار دارند، لذا واکنش آندی آنها شدت جریان ناشی از رویینگی (i_{Pass}) یا شدت جریان ناشی از وقوع واکنش الکتروشیمیایی ۱ و از طرفی متناسب با تولید بار الکتریکی توسط واکنش آندی شدت جریان متناسب با آن به صورت کاتدی و بر اساس واکنش احیاء اکسیژن محلول (واکنش ٦) به صورت $i_{O2/4OH-}$ بر روی سطح هر کدام از الکترودها اتفاق می‌افتد. شکل (٦) تغییرات شدت جریان و پتانسیل دو الکترود یکسان در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار از هر یک از نمک‌های کلرید سدیم و نیتریت سدیم را نشان می‌دهد. تغییرات پتانسیل که بیانگر پتانسیل خوردگی دو نمونه یکسان به هم متصل می‌باشد، بیانگر برقراری رویینگی (افزایش شدید اولیه در ۵۰۰۰ ثانیه اول) و ترمیم لایه رویین با افزایش تدریجی پتانسیل خوردگی در مدت یکساعت اندازه گیری می‌باشد. بر روی هر الکترود (شماره‌های ۱ و ۲) می‌توان شدت جریان آندی و شدت جریان کاتدی بر اساس واکنش‌های یاد شده را تعریف نمود. اما اندازه گیری یک شدن جریان اتصال i_{couple} بیانگر تفاوت زمانی برای برقراری کامل رویینگی بین دو الکترود به خاطر تفاوت جزئی در توزیع آخال‌های سطحی و یا کسر سطحی مرزهای دانه می‌باشد. اگر این شدت جریان اتصال بین دو الکترود را از تفاضل بین شدت جریانهای آندی و کاتدی در الکترود ۱ و شدت جریان کاتدی و آندی در الکترود ۲ مرتبط کنیم می‌توان نوشت:



شکل ٦ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال (پتانسیل خوردگی) بر حسب زمان آزمون ZRA از فولاد ساده کربنی در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتریت سدیم.

$$i_{copule} = i_{(Pass)_1} - i_{(O_2/4OH^-)_1} = i_{(O_2/4OH^-)_2} - i_{(Pass)_2} \qquad (۷)$$

تغییرات شدت جریان اتصال در شکل (٦) از تعویض جایگاه آند و کاتد در پیل تشکیل شده حکایت می‌کند. در حدود ۱۰۰۰ ثانیه ابتدایی شدت جریان خالص مثبت اندازه گیری شده است. بر اساس متدولوژی فوق اگر الکترود ۱ را آند در نظر گیریم، شدت جریان آندی بر روی آن ($i_{(Pass)1}$) و بزرگتر از شدت جریان کاتدی بر روی آن یعنی ($i_{(O2/4OH-)1}$) می‌باشد؛ به عبارتی مقداری الکترون باقی مانده از واکنش آندی که توسط واکنش کاتدی مصرف نشده از الکترود ۱ به الکترود ۲ که همان شدت جریان اتصال می‌باشد، منتقل می‌شود. در همین بازه زمانی (قبل از ۱۰۰۰ ثانیه اول) بر روی الکترود ۲ شدت جریان کاتدی بیشتر از شدت جریان آندی بر روی آن می‌باشد. نه تنها تمامی الکترون تولید شده در اثر واکنش آندی بر روی الکترود ۲ توسط واکنش کاتدی روی الکترود سطح ۲ مصرف می‌شود بلکه الکترون منتقل شده از الکترود ۱ نیز توسط واکنش کاتدی الکترود ۲ مصرف می گردد. زمانی که شدت جریان اتصال برابر با صفر می‌گردد (در حدود ثانیه ۱۰۰۰ ام) دقیقاً شدت جریان تولیدی و مصرفی بر روی هر دو الکترود با هم مساوی بوده و لذا شدت جریان اتصال برابر با صفر می‌گردد. در بازه زمانی بین ۱۰۰۰ تا ٤۰۰۰ ثانیه دقیقاً همانند توضیحات بالا محل آند و کاتد در پیل ساخته شده تغییر می‌کند. به این صورت که الکترود ۱ نقش کاتد و الکترود ۲ نقش آند را ایفا خواهد نمود. لذا رابطه ۷ به صورت زیر تغییر می‌کند:

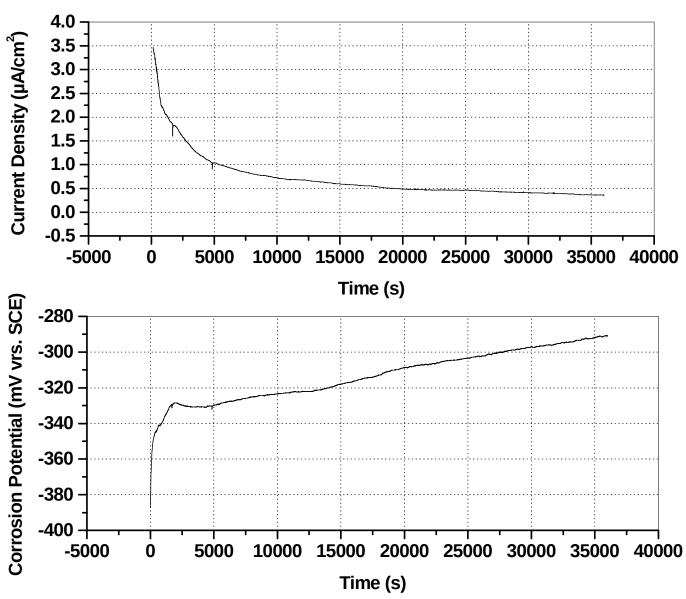
$$i_{copule} = i_{(O_2/4OH^-)_1} - i_{(Pass)_1} = i_{(Pass)_2} - i_{(O_2/4OH^-)_2} \qquad (۸)$$

در بازه زمانی ٤۰۰۰ تا ۸۰۰۰ ثانیه شدت جریان اتصال صفر شده و سپس تا پایان آزمون الکترود ۲ نقش آند و الکترود ۱ نقش کاتد را به خاطر تفاوت

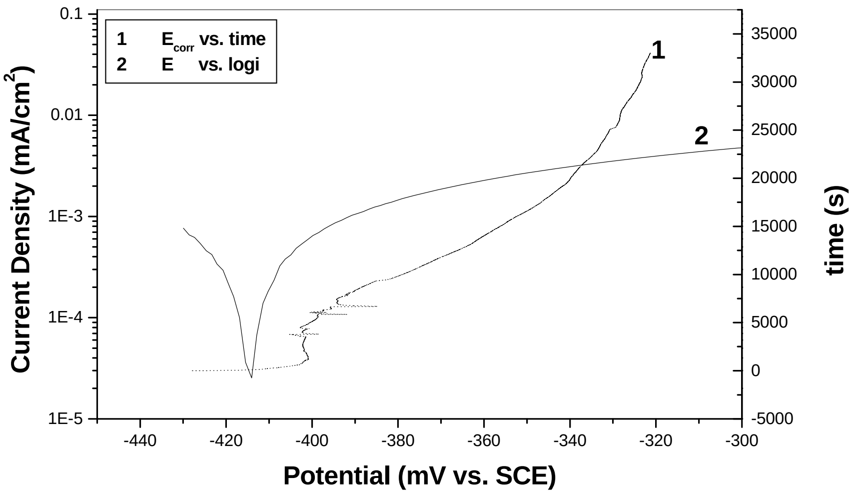
بسیار ناچیز احتمالاً در سطح تماس الکترود با محلـول و یـا مورفولـوژی ناشـی از تفـاوت در کـسر سـطحی مرزهای دانه و یا توزیع آخال‌ها مقدار جریان نـاچیزی را تولید کرده است. خاطر نشان می‌سازد از آنجا که هر دو الکترود در حالت رویین مـی‌باشـند شـدت جریـان اتصال در حدود ۱۰۰ نانو آمپر بر سانتیمتر مربـع بـاقی می‌ماند. شـبیه بـه همـین نتـایج را مـی‌تـوان در رفتـار تغییرات پتانسیل خوردگی و شدت جریان اتـصال بـین دو الکتــرود یکــسان از فــولاد را در محلــول اشــباع هیدرواکسید کلسیم مشاهده نمود، (شکل ۷). از طرفـی افزایش تدریجی پتانسیل خـوردگی بـه سـمت مقـادیر مثبت تر و کاهش همزمـان شـدت جریـان اتـصال بـه سمت صفر نشان دهنده قطعـی برقـراری رویینگـی بـر روی سطح هر دو الکترود مـی‌باشـد. تنهـا تفـاوت بـا حالت قبل را می‌توان در عدم تعویض موقعیـت آنـد و کاتد در بازه زمانی آزمـایش ذکـر نمـود. بـرای وقـوع خوردگی حفره‌ای در یک آلیـاژ واقـع شـده در محـیط حاوی یـون‌هـای مهـاجم، از جملـه کلرایـد، برقـراری شرایط زیر ضروری می‌باشد[24]:

$$E_{Corr} > E_{pit} \qquad (۹)$$

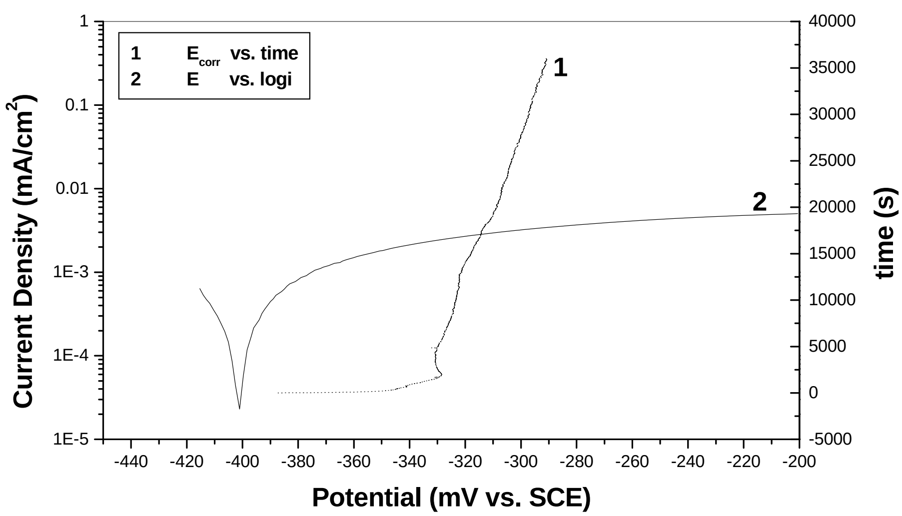
پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) آلیاژ را می‌تـوان بـا آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر انـدازه گیـری نمود. از طرفـی پتانـسیل خـوردگی (E_{Corr}) را براحتـی می‌توان با قرار دادن الکترود کاری تهیـه شـده از آلیـاژ مورد مطالعه در محلول مورد مطالعه نسبت به الکتـرود مرجع با ولت متر با مقاومت داخلی بـالا انـدازه گیـری نمود. با در نظر گرفتن اطلاعات به دست آمده از شکل (۱) و شکل‌های (٦ و ۷) و ادغام دیاگرام‌های E-logi و تغییرات پتانسیل خوردگی با زمان از اندازه گیری‌هـای ZRA در یک نمودار، به روشنی دلیل برقرای رویینگـی فـولاد در دو محلـول اشـباع هیدرواکـسید کلـسیم و همچنین محلـول حـاوی یـون‌هـای کلرایـد و نیتریـت مشخص می‌گردد. شکل‌های (۸ و۹) نشان می‌دهند که در مدت یکساعت اندازه گیری پتانسیل خوردگی فولاد در ایـن دو محلـول، ایـن پتانـسیل هنـوز در محـدوده رویینگی قرار دارد و از این رو، شرط وقـوع خـوردگی حفره‌ای که در رابطه ۹ آورده شد، برقرار نشده است.



شکل ۷ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال (پتانسیل خوردگی) بر حسب زمان آزمون ZRA از فولاد ساده کربنی در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم



شکل ۸ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر(خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولارکلرید سدیم و ۰/۵ مولار نیتریت سدیم

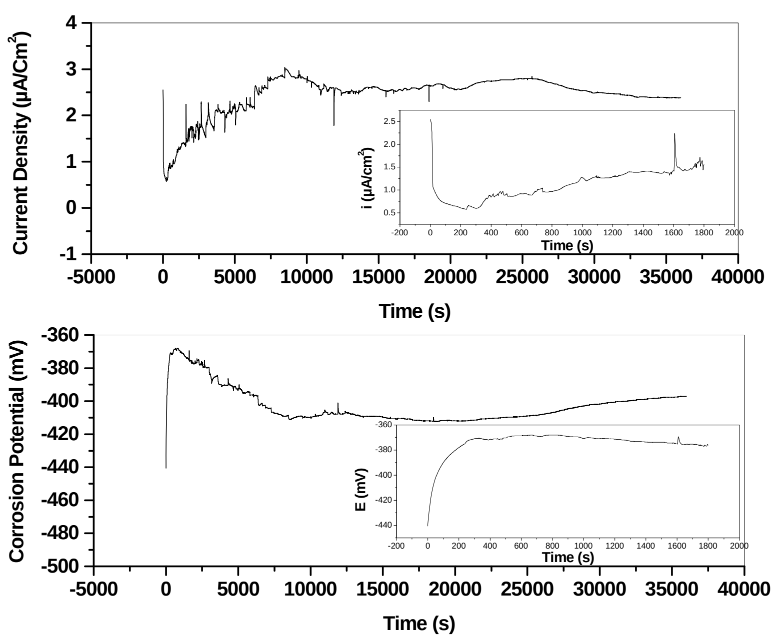


شکل۹ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر(خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم

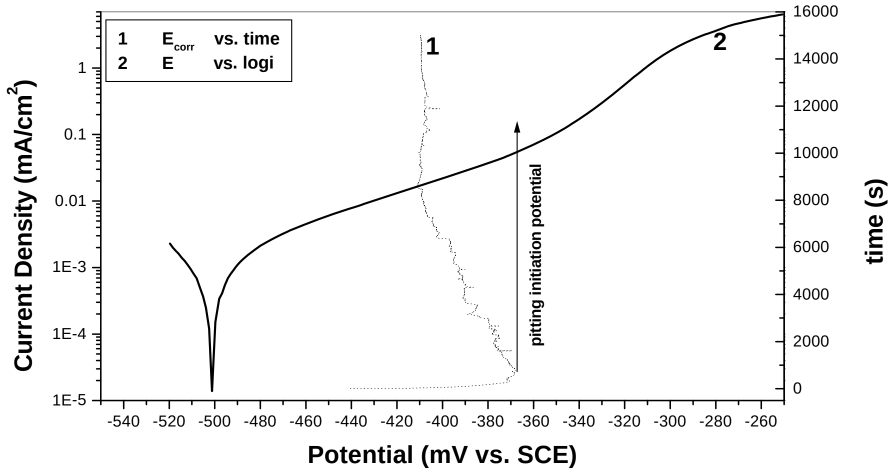
شکل (۱۰) تغییرات شدت جریان و پتانسیل اتصال بین دو الکترود یکسان فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم را نشان می‌دهد. به منظور تمیز داده شدن رفتار شدت جریان و پتانسیل اتصال در ۳۰۰ ثانیه ابتدایی آزمون در گوشه شکل (۱۰) این تغییرات به تصویر کشیده شده است. به طور کلی رفتار الکتروشیمی فولاد در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی یون‌های کلراید را

می‌توان به دو منطقه تقسیم کرد. منطقه ابتدایی که تا محدوده زمانی ۳۰۰ ثانیه از آغاز آزمون می‌باشد. در این منطقه پتانسیل خوردگی از مقدار اولیه ٤٤٢- میلی ولت به سمت مقادیر آندی تغییر می‌کند و در ۳۰۰ ثانیه اول به ۳۷۰- میلی ولت می‌رسد. درست در همین محدود رفتار شدت جریان اتصال به صورت نزولی بوده و از ۲/۵ به ۰/٦ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع کاهش می‌یابد. به عبارتی رفتار فولاد در این محدود بیانگر رویینگی و استمرار رویینگی می‌باشد. با توجه به شکل (۱) و جدول (۱) این فولاد دارای پتانسیل حفره‌دار شدن میانگین ۳۲۷- میلی ولت می‌باشد. به محض برقراری شرایط یاد شده برای وقوع خوردگی حفره‌ای (رابطه ۹) خوردگی حفره‌ای با کاهش تدریجی پتانسیل و همزمان افزایش شدت جریان اتصال به وقوع می‌پیوندد. با توجه به شکل (٤) دلیل کاهش پتانسیل خوردگی به محض شروع خوردگی حفره‌ای را می‌توان به روشنی ملاحظه کرد. شکل (۱۱) تصویر نمودارهای ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و تغییرات پتانسیل خوردگی اندازه گیری شده از آزمون ZRA را نشان می‌دهد.

این شکل به روشنی چگونگی برقرای شرط وقوع خوردگی حفره‌ای یعنی بیشتر شدن پتانسیل خوردگی از پتانسیل حفره‌دار شدن را نشان می‌دهد. با وقوع خوردگی حفره‌ای در یکی از الکترودها، مثلاً الکترود ۲، این الکترود نقش آند و الکترود دیگری که هنوز در شرایط رویینگی قرار دارد، نقش کاتد را در پیل ایفا خواهند نمود، (شکل ٥ – ب). بر روی الکترود ۱ می‌توان وقوع حداقل دو شدت جریان آندی و یک شدت جریان کاتدی را مد نظر داشت. آنها شدت جریان رویینگی ($i_{(Pass)2}$) و شدت جریان بسیار بیشتر آندی انحلال فلز در داخل حفره ناشی ار خوردگی حفره‌ای ($i_{(Pit)2}$) هستند. برای شدت جریان آندی انحلال فلز ناشی از خوردگی حفره‌ای، می‌توان بر اساس نظریه گالوله[25] واکنش الکتروشیمیایی زیر را ارائه داد.



شکل۱۰ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی و شدت جریان اتصال بر حسب زمان از آزمون ZRA در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم.



شکل ۱۱ نمودارهای تغییرات پتانسیل خوردگی بر حسب زمان به دست آمده از آزمون ZRA (خط ۱) و ایوانز به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر(خط ۲) در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم.

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad (۱۰)$$

از طرفی بر روی همین الکترود شدت جریان کاتدی ناچیز احیاء اکسیژن محلول ($i_{(O2/4OH-)2}$) را نمی‌توان از نظر دور داشت. بر روی الکترود ۱ که در مورد آن شدت جریان کاتدی احیاء اکسیژن محلول ($i_{(O2/4OH-)1}$) بمراتب بیشتر از شدت جریان‌های آندی آن که همان شدت جریان رویینگی ($i_{(Pass)1}$) بر روی مناطق رویین آن می‌باشد برقرار می‌گردد، (شکل ٤/ب). در این حالت الکترود ۱ کاتد پیل و الکترود ۲ آند پیل را تشکیل می‌دهند. شدت جریان پیل که همان شدت جریان اتصال می‌باشد از تفاضل مجموع شدت جریانهای آندی و کاتدی بر روی الکترود ۲ تشکیل می‌شود. به عبارتی بر روی الکترود ۲ شدت جریان خالص آندی ($i_{(net)2}$) و بر روی الکترود ۱ شدت جریان خالص کاتدی ($i_{(net)1}$) به صورت زیر به وجود می‌اید.

$$i_{(net)2} = \left[(i_{(pit)2} + i_{(pass)2}) - (i_{(O_2/4OH^-)2})\right] \qquad (۱۱)$$

$$i_{(net)1} = i_{(O_2/4OH^-)1} - i_{(pass)1} \qquad (۱۲)$$

لذا می‌توان برای شدت جریان اتصال روابط زیر را نوشت:

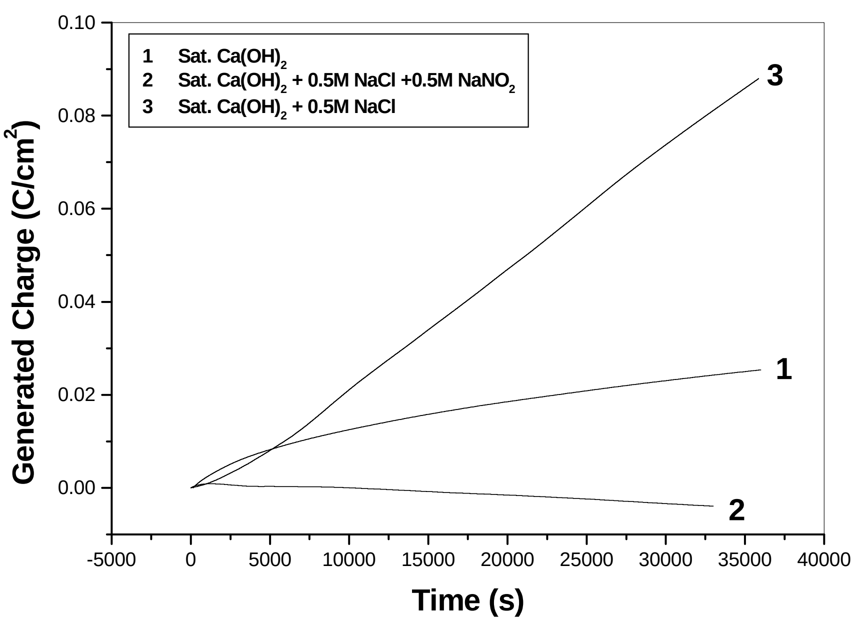
$$i_{copule} = i_{(net)2} = i_{(net)1} \qquad (۱۳)$$

با اندازه گیری سطح زیر منحنی تغییرات شدت جریان آندی بر حسب زمان ($Q=\int idt$) که نشان دهنده میزان بار الکتریکی تولید شده است، می‌توان مقایسه مقدار بار الکتریکی تولید شده در اثر خوردگی حفره‌ای در محلول حاوی یون کلراید در مقایسه با دو محلول دیگر در بازه زمانی یکساعت را در شکل (۱۲) نشان داد. قدر مطلق مقدار بار الکریکی به وجود آمده در مدت یکساعت در محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم حاوی یون کلراید، محلول اشباع هیدرواکسید کلسیم و همین محلول اماحاوی یون‌های کلراید و نیتریت به ترتیب ۰/۰۹ ، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۰۱ کولمب بر سانتیمتر مربع است. با توجه به سطح مقطع برابر با واحد الکترودها می‌توان مقادیر بالا را به عنوان مقدار کلومب بار الکتریکی تولید شده در هر پیل در نظر گرفت.

تغییرات مقدار بار الکتریکی پیل بـرای محلـول حـاوی یـون کلرایـد کـه خـوردگی حفـره‌ای در آن بـه وقـوع پیوسته، به صورت خطی با افزایش زمان افزایش یافتـه است، حال آنکه رفتار پارابولیک آن در دو محلول دیگر نشان دهنده کاهش بار با زمان می‌باشد. با یک محاسـبه ساده و با به کار گیری قانون فـارادی (W= Z.I.t / nF) می‌توان وزن فلز حل شده، W، را محاسبه نمود. بـرای مقدار بار تولید شـده در محلـول حـاوی یـون کلرایـد (۰/۰۹ کولمب) و با در نظر گرفتن مقادیر ۵۶ گرم بر مول ، ۹۶۵۰۰ کولمب بر مول و ۲ به ترتیب برای جرم اتمی فولاد(Z)، ثابت فارادی (F) و تعداد الکتـرون (n) شرکت کننده در واکنش مـشخص مـی‌گـردد کـه ایـن مقدار بار الکریکـی در اثـر انحـلال ۰/۰۲۶ میلـی گـرم فولاد تولید شده است. با در نظـر گـرفتن دانـسیتهٔ ۷/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب برای فولاد، این مقدار جرم حل شده حجمی برابر با $۳/۳۵ \times ۱۰^{-۶}$ سانتی متر مکعب از خود بجای گذاشته است. اگر حفره به وجـود آمـده از این خوردگی را به صورت نـیم کـره در نظـر بگیـریم، حفره‌ای به شکل نیم کره و با شعاع ۱۱۶ میکرو متر در اثر خوردگی به وجود آمده است.

نتیجه گیری

۱) پلاریزسیون آندی فـولاد سـاده کربنـی در محلـول حفره بتن بیانگر رویینگـی آن قبـل از واکـنش فـرا رویینگی به خـاطر اکـسیداسیون آب اسـت. اضـافه شدن ۰/۵ مولار یون کلراید به محلول فوق منجر به وقوع خـوردگی حفـره‌ای در پتانـسیل ۳۲۶- میلـی ولت شده است . حضور یون بازدارنده نیتریـت بـه میزان ۰/۵ مولار در محلول حفره بـتن حـاوی ۰/۵ مولار یون کلراید منجر به انتقال پتانسیل خـوردگی حفره‌ای فولاد به میزان ۵۶۱ میلی ولـت بـه سـمت مقادیر آندی تر شده است.



شکل ۱۲ تغییرات بار الکتریکی تولید شده با زمان محاسبه شده از تغییرات شدت جریان اتصال به دست آمده از آزمون ZRA برای سه نوع محلول به کار رفته

۲) بررسی انطباق پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حفره بتن حاوی یون کلر با به کارگیری روش آمپرمتر با مقاومت صفر با مقدار اندازه گیری شده از آزمون پلاریزاسون با پتانسیل متغیر بیانگر قابل اعتماد بودن این روش است.

۳) تحلیل شدت جریان و پتانسیل اتصال اندازه گیری شده از روش ZRA بیانگر آن است که کاهش شدت جریان اندازه گیری شده به سمت صفر همزمان با افزایش پتانسیل به سمت مقادیر آندی تر، نشان دهنده برقراری رویینگی فولاد در محلول‌های حفره بتن و محلول حفره بتن حاوی یون‌های کلراید و نیتریت می‌باشد چرا که پتانسیل خوردگی فولاد در این دو محلول هیچگاه به پتانسیل پایان رویینگی نرسیده است.

٤) وقوع خوردگی حفره‌ای فولاد در محلول حفره بتن حاوی ۰/۵ مولار یون کلراید در اندازه گیری به روش ZRA با افزایش ناگهانی شدت جریان اتصال پیل الکترودهای یکسان و کاهش همزمان پتانسیل خوردگی بروز می‌کند. از آنجا که پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد در این محلول نزدیک به پتانسیل خوردگی می‌باشد، با تغییرات پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل حفره‌دار شدن، پس از ۳۰۰ ثانیه از شروع زمان اندازه گیری، شرایط وقوع خوردگی حفره‌ای با بیشتر شدن پتانسیل خوردگی از پتانسیل حفره‌دار شدن برقرار شده و این خوردگی در فولاد به وقوع پیوسته است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد در قالب قرارداد طرح‌های ویژه کمال تشکر و امتنان را دارند.

مراجع

1. L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore and P. Pedeferri, in "Corrosion of reinforcement in concrete construction", editors: C.L. Pages, P.B. Bamforth and J.W. Figg, SCI, Cambridge, pp. 389 (1996)
2. P. Lambert, C.L. Page and P.R.W. Vassie, "Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/water",Mat. Stru., 24, pp.351 (1991)
3. G.K. Glass and N.R. Buenfeld, “The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete “Corros. Sci, 39, pp. 1001 (1997)
4. C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote and P. Castro, “Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar “, Cem. Conc. Res., 30, pp.1047 (2000)
5. D.A. Hausman," Study of Corrosion of Prestressing Steel- Effect of Stress, Metallurgical Structure " *24th Conference of NACE*, Cleveland (1968)
6. T. Ishikawa, I. Cornet and B. Bresler, "Electrochemical study of the corrosion behaviour of galvanised steel in concrete ", Mat. Protec, 7, pp.44 (1968)
7. V.K. Gouda, "Corrosion behaviour of steel in stagnant salt solutions", *Br. Corros. J.*, 5, p.198 (1970)
8. M. Pourbaix, "Lectures on electrochemical corrosion", Plenum press, New Cork, (1973)
9. J.B. Vrable and B.E. Wild,"Electrical-potential requirements for cathodic protection of steel in simulated concrete", *Corros., NACE 36*, pp.18 (1980)
10. L.T. Mammoliti, L.C. Brown, C. Hansson and B.B. Hope, "The influence of surface finish of

reinforcing steel and ph of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions", Cem. Conc. Res., 26, pp.545 (1996)

11. G.M. Gaidis and A.M. Rosenberg,"The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments", *Mater. Perform*., 18, pp.45 (1979)
12. B. El-Jazairi, N.S. Berke, "The use of calcium nitrite corrosion inhibitors in concrete, in": *at Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, Editors: C.L. Page*, P.B. Bamforth, J.W. Figg, Cambridge UK, pp. 571 (1990)
13. N.S. Berk,"Corrosion Inhibitors in Concrete", Concr. Int., 13, pp.24 (1991)
14. C.M. Abreu, M.J. Cristobal, M.F. Montemor, X.R. Novoa, G. Pena and M.C. Perez, "Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels ", Electrochim. Acta, 47, pp.2271 (2002)
15. N.J. Laycock,J. Stewart and R.C. Newman,"The initiation of crevice corrosion in stainless steels", Corros. Sci., 39, pp.1791 (1997)
16. S. Richter, R.I. Thorarinsdottir and F. Jonsdottir," On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. II. Localized corrosion", Corros. Sci., 49, pp.1907 (2007)
17. E.A. Abd El Meguid and A.A. Abd El Lattif," Electrochemical and SEM study on Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions", *Corros. Sci*., 46, pp.2431 (2004)
18. H.Young Ha, C. Jin Park and H. Sang Kwon,"Effects of Aging at 475 on Corrosion. Properties of Tungsten Containing Duplex Stainless Steels ", *Corros. Sci*., 49, pp.1266, (2007)
19. M. Pourbaix, "Thermodynamics of aqueous solution", Vol. 1. London, Arnold, (1949)
20. Z. Szkarska-Simiaowska, "Pitting corrosion of metals", NACE, (1986)
21. S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh and R. A. Ahmed, "Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $M_oO_4^{2-}$, and NO^{2-} anions ", Appl. Sur. Sci., 158, pp. 190 (2000)
22. S.S. Abdel Rehim, H.H. Hassan and N.F. Mohammed," Anodic behaviour of tin in maleic acid solution and the effect of some inorganic inhibitors", *Corros. Sci*., 46, pp. 1071 (2004)
23. M.H. Moayed and R.C. Newman,"Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature ", *Corros. Sci*, 48, pp.1004, (2006).
24. M.H. Moayed and M. Golestanipour,"An investigation on the effect of bleaching environment on pitting corrosion and transpassive dissolution of 316 stainless", *Mat. and Corros*., 56, pp.39, (2005)
25. J.R. Galvele,"Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals", *J. Electrochem. Soc*., 123 (4), pp.464, (1976)